Ueber

Nitro- und Amido-Anthrachinonmonosulfonsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT FREIBURG I. BREISGAU

von

Moritz Albersheim

aus Nottuln (Westfalen).

FREIBURG i. B.

Universitäts-Buchdruckerei von Chr. Lehmann.

1881.

Seinen lieben Eltern

in

dankbarer Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0120

Sulfonsäuren des Anthrachinons wurden zuerst erhalten von Gräbe und Liebermann[1]). Bekanntlich liefern diese Säuren beim Schmelzen mit Kali Alizarin, zu dessen Darstellung sie seit ihrer Entdeckung fabrikmässig in grossen Mengen producirt werden.

Trotzdem nun der Gedanke wohl im Ganzen nahe lag, diese Säuren einer Nitrirung zu unterwerfen, zumal das Material durch den Handel leicht zu beziehen ist und die aromatischen Verbindungen einer Nitrirung im Allgemeinen leicht zugleich sind, so wurde dieser Versuch doch erst vor Kurzem mit Erfolg ausgeführt. Claus und Mac-Houl waren die ersten, welche eine solche Nitrosulfonsäure darstellten.[2])

Zwar spricht Auerbach[3]) von einem Versuch in der umgekehrten Weise, nämlich durch Sulfonirung des Nitroanthrachinons zu solchen Nitrosulfonsäuren zu gelangen

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 160, 130.

[2]) Mac-Houl Inaug.-Dissert. Freiburg 1881.

[3]) Auerbach, das Anthracen u. s. Derivate 75.

allein das gewünschte Resultat wurde von ihm nicht erzielt. [1])

Da die von Claus und Mac-Houl ausgeführten Untersuchungen über die Nitrirung der Anthrachinonsulfonsäuren jedoch nur vorläufiger Natur sind, namentlich die Frage noch nicht mit Entschiedenheit beantwortet ist, ob nicht **zwei** Nitroprodukte nebeneinander entstehen, so unternahm ich auf Veranlassung von Herrn Professor Claus um so lieber die genauere Untersuchung dieses Themas, als auch über die Reduction dieser Nitroverbindungen noch nichts bekannt ist.

Jedenfalls musste die Frage von ganz besonderer Wichtigkeit erscheinen, wie die Einwirkung von Natriumamalgam vor sich geht. Drei Möglichkeiten waren hier vorauszusehen: Einmal konnte analog mit der Umsetzung der Nitrobenzolsulfonsäure eine Azoverbindung[2]) entstehen, dann analog der Umsetzung von Nitronaphtalinsulfonsäure[3]) unter Ueberführung der Nitro- in die Amidogruppe eine Abspaltung der Sulfongruppe stattfinden, oder es konnte endlich das Einfachste eintreten und Amidoanthrachinonsulfonsäure gebildet werden. Dieses würde als das Nächstliegende erscheinen, weil nach Untersuchun-

---

[1]) Erst in jüngster Zeit ist es Herrn Roques im hiesigen Laboratorium gelungen, durch Behandlung von Nitroanthrachinon mit Schwefelsäure unter ganz bestimmten Umständen Nitroanthrachinonsulfonsäuren zu erhalten.

[2]) Claus & Moser, Berl. Ber. 11, 762.

[3]) Claus & Gräff, Berl. Ber. 10, 1303.

gen von Claus[1]) Nitroanthrachinon leicht zu Amidoanthrachinon reducirt wird.

Meine Untersuchungen haben ergeben, dass in der That das Letzte für gewöhnlich eintritt und dass nur bei energischer Einwirkung eine Abspaltung der Sulfongruppe erfolgt.

---

[1]) Claus & Hertel, Berl. Ber. 14, 979.

Darstellung der Nitroanthrachinonsulfonsäuren.

Als Material für die Nitrirung diente das anthrachinonmonosulfonsaure Natron des Handels. Da nun der Theorie nach **zwei** isomere Anthrachinonmonosulfonsäuren möglich sind — je nachdem die Sulfongruppe dem Chinonsauerstoff näher oder entfernter steht —, so war es zunächst wichtig zu constatiren, ob das Natronsalz ein **einheitliches,** d. h. nur das von **einer einzigen** Sulfonsäure, oder ob die **beiden** Natronsalze nebeneinander vorhanden seien.

Diese Idee musste um so näher liegen, als nach den Angaben Mac-Houl's bei der Reduction mit Natriumamalgam neben dem anthracentetrahydrürsulfonsaurem Natron immer bestimmte Mengen (etwa 2—3%) anthracensulfonsaures Natron gebildet werden und dafür wohl als einfachste Erklärung die erscheinen muss, dass die letzteren aus einer geringen Menge einer **zweiten** Anthrachinonsulfonsäure entstanden wären. Während Herr Mac-Houl nun wirklich glaubte, durch wiederholtes, fractionirtes Umkrystallisiren des käuflichen Natronsalzes ein zweites, schwerer lösliches sulfonsaures Natron erhalten zu haben, kann das nach meinen Versuchen (welche ich mit dem nämlichen Material ausführte) nicht als richtig zugegeben werden. Man erhält allerdings unter Umständen undeutliche Krystallmassen, die von den gewöhnlichen Formen weit abzuweichen scheinen, deren Form aber doch nur durch eine bestimmte Verunreinigung bedingt ist, und die auch bei weiterer Reinigung, namentlich unter Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure — wodurch die rothe Färbung der Lösungen des sulfonsauren Salzes sofort aufgehoben wird — wieder in die gewöhnlichen, silberglänzenden Schuppen sich überführen lassen. Auch ist von Herrn Professor Claus in Gemeinschaft mit Herrn Engelsing mit Sicherheit nachgewiesen, dass die Menge des bei der

Einwirkung von Natriumamalgam sich bildenden anthracensulfonsauren Natrons durchaus **nicht immer dieselbe,** sondern je nach der Art, wie die Reaction ausgeführt wird — ob in der Hitze oder in der Kälte — **sehr variirend** ist und dass es auch nicht anders steht mit den Mengen von Anthrachinon, welche bei dem gleichen Prozess unter Umständen abgeschieden werden.

Das anthrachinonsulfonsaure Natron konnte desshalb so, wie es aus der Fabrik bezogen wurde, direct zur Verwendung kommen, da es, wie Analysen bewiesen, fast vollständig rein war.

Bei der Nitrirung wurde zunächst nach Mac-Houl's Angaben verfahren: Anthrachinonmonosulfonsaures Natron, (1 Th.) rauchende Salpetersäure (5 Th.) und krystallisirte Schwefelsäure (5 Th.) wurden in einem Kolben zusammengebracht und nach Beendigung der ersten stürmischen Reaction, bedingt durch das heftige Auftreten der Untersalpetersäuredämpfe, noch so lange auf freiem Feuer erhitzt, bis die Entwickelung dieser Dämpfe ihr Ende erreicht hatte.[1]) Da sich die beim Erkalten fest gewordene Masse schlecht filtriren lässt, so löste ich dieselbe nach Zusatz von Wasser und, wenn nöthig, etwas Salpetersäure unter Erwärmen wieder auf und liess nun krystallisiren. Die von Mac-Houl beschriebene Nitroanthrachinonsulfonsäure scheidet sich dann beim Erkalten

---

[1]) Ueberschreitet man diesen Punkt, so tritt bald eine weitergehende Reaction ein: Die Flüssigkeit färbt sich plötzlich roth und es beginnt eine heftige Gasentwicklung, so dass die Flüssigkeit überschäumt. Nach dem Erkalten derselben scheidet sich dann neben unzersetzt gebliebener Nitrosulfonsäure ein gelbliches Oel ab, das mit der Zeit krystallinisch erstarrt. Diese neue Reaction ist Gegenstand einer Untersuchung des Herrn Engelsing im hiesigen Laboratorium.

in seideglänzenden Nadeln aus. Nach dem Filtriren wäscht man noch etwas mit verdünnter Salpetersäure — Wasser macht die Masse schleimig und somit unfiltrirbar — aus und man erhält dann die Säure sehr schön rein. Sie zeigt den Schmelzpunkt 255° C. (uncorr.) [1])

Auf diese Weise hatte ich circa 40% Ausbeute erhalten, während man nach der theoretischen Berechnung über 100% zu erwarten hatte. Ich suchte desshalb durch Aenderung der Verhältnisse von Salpetersäure und Schwefelsäure zur Substanz die Ausbeute zu vermehren, was mir jedoch auf keine Weise gelingen wollte. War damit wohl die Möglichkeit ausgeschlossen, dass ein Theil des anthrachinonmonosulfonsauren Natrons unverändert geblieben sein möchte, so war zu vermuthen, dass eine zweite, daneben gebildete, leichter lösliche Nitrosulfonsäure noch in den sauren Mutterlaugen gelöst sein möchte, zumal ja auch die Theorie eine ganze Reihe von Isomeren voraussehen lässt. Um nun zu constatiren, ob jenes in der That der Fall sei, wurde die Mutterlauge der erwähnten Nitrosulfonsäure unter häufigem Zusatz von Wasser so lange eingedampft, bis alle Salpetersäure verjagt war. Beim Erkalten der Flüssigkeit hatte sich eine gelbe krystallinische Masse ausgeschieden. Dieselbe wurde abgesaugt, in Wasser gelöst (schon hier wies die Leichtlöslichkeit der Masse darauf hin, dass noch ein zweites Produkt bei der Ni-

---

[1]) Mac-Houl hat den Schmelzpunkt seiner Säure nicht bestimmt. Eine Probe des von Mac-Houl untersuchten Präparates, welche mir Herr Professor Claus zur Verfügung stellen konnte, zeigte denselben Schmelzpunkt.

trirung entstanden war) und mit kohlensaurem Baryt neutralisirt.

Nach dem Auskochen mit Wasser und Abfiltriren vom schwefelsauren Baryt schieden sich aus der heissen Flüssigkeit beim Erkalten schöne, nadelförmige, etwas röthlich erscheinende Kryställchen aus.

Eine qualitative Untersuchung auf Stickstoff ergab Anwesenheit desselben. Es erübrigte somit zur näheren Charakterisirung der Säure nur noch eine quantitative Bariumbestimmung. Die Analysen, welche später angeführt werden sollen, beweisen, dass sich bei der Nitrirung noch eine zweite, isomere Nitroanthrachinonmonosulfonsäure gebildet hatte. Um die freie Säure zu erhalten, wurde das Barytsalz durch Kochen mit einer berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Wegen der Leichtlöslichkeit dieser Sulfonsäure in Wasser, Schwefelsäure, Salpetersäure, Alkohol, Eisessig konnte sie nicht krystallisirt erhalten werden. Ihre wässerige Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft liefert ein graues Pulver, das den Schmelzpunkt 250° C. (uncorr.) zeigt. Nicht nur die Säure, sondern auch ihre Salze unterscheiden sich von der von Mac-Houl gefundenen durch ihre Leichtlöslichkeit in Wasser. Zur Unterscheidung der beiden Säuren werde ich diese leichtlösliche als β-Nitroanthrachinonsulfonsäure bezeichnen.

β-Nitroanthrachinonmonosulfonsaures Natron.

$C_{14}H_6O_2NO_2SO_3Na.$

Das Salz wurde dargestellt durch Neutralisation der freien Säure mit Aetznatron (dargestellt aus Na). Die Lösung des Salzes, wie auch der freien Säure ist etwas röthlich gefärbt. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und konnte daraus nicht krystallisirt erhalten werden. Die wässrige Lösung zur Trockne verdampft liefert ein grauweisses Pulver.

β-Nitroanthrachinonmonosulfonsaurer Baryt.

$(C_{14}H_6O_2NO_2SO_3)_2\,Ba + 3\frac{1}{2}H_2O.$

Der Darstellung dieses Salzes durch Neutralisation der freien Säure mit kohlensaurem Baryt wurde bereits im Vorhergehenden Erwähnung gethan. Dieses Salz ist in heissem Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in hübschen, nadelförmigen, etwas röthlich erscheinenden Kryställchen. Diese schwach rothe Färbung konnte durch mehrmaliges Umkrystallisiren nicht vollständig entfernt werden.

Eine Krystallwasserbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0,3386 Gr. lufttrockne Substanz verloren 0,0249 Gr. H_2O bei 115° C., entsprechend 7,35%. Es berechnen sich 7,29% für $3\frac{1}{2}$ aqua.

Die Barytbestimmung wurde durch Abglühen der entwässerten Substanz unter Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure in einem Tiegel ausgeführt und ergab:

1) 0,37945 Gr. hinterliessen nach dem Glühen 0,1087 Gr. $BaSO_4$ = 0,0638 Gr. Ba, entsprechend 16,81% Ba.
2) 0,3354 Gr. hinterliessen nach dem Glühen 0,09585 Gr. $BaSO_4$ = 0,0563 Gr. Ba, entsprechend 16,79% Ba.

Die Theorie verlangt für das wasserfreie Salz $(C_{14}H_6O_2NO_2SO_3)_2Ba$: 17,08% Ba.

β-Nitroanthrachinonmonosulfonsaures Blei.

$(C_{14}H_6O_2NO_2SO_3)_2Pb + 2H_2O$.

Diese Verbindung wurde erhalten durch Zusatz von essigsaurem Blei zur kochend heissen Lösung der Säure. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich das nitrosulfonsaure Blei in weissen, radial angeordneten Nädelchen aus.

Krystallwasserbestimmung.

0,4288 Gr. lufttrockne Substanz verloren 0,0177 Gr. H_2O bei 130° C., entsprechend 4,1%. Es berechnen sich 3,85% für 2 Mol. H_2O.

Ausser den schon angeführten Verbindungen dieser Säure wurde auch noch das **Kalksalz** dargestellt.

Dasselbe ist ebenfalls in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem schwer löslich und kann ähnlich der Barytverbindung krystallisirt erhalten werden.

Es sei noch bemerkt, dass die heisse Lösung aller dieser Salze etwas röthlich erscheint. Da jedoch die Salze der schwerlöslichen α-Säure in alkalischer Lösung dieser ebenfalls eine rothe Färbung ertheilen, so scheint es, dass das Auftreten jener röthlichen Farbe durch die Anwesenheit von Alkalien bedingt wird.

Zum Schlusse dieses Kapitels will ich es nicht unerwähnt lassen, dass die Angabe Mac-Houl's, bei Einwirkung von Salpetersäure allein eine andere Nitrosulfonsäure erhalten zu haben, als die unter α beschriebene ist, wohl auf einem Irrthum beruht. Nach meinen wiederholt controlirten Versuchen entstehen, wenn man genügend concentrirte Salpetersäure einwirken lässt, die nämlichen beiden Nitrosulfonsäuren, wie bei Anwendung von Salpeterschwefelsäure; dieselben werden nur nicht durch die Salpetersäure aus ihren Natronsalzen abgeschieden und direkt als freie Säuren erhalten, sondern es krystallisiren beim Eindampfen zunächst die Natronsalze aus, aus denen dann durch Schwefelsäure die freien Säuren abgeschieden werden müssen.

Einwirkung von Reductionsmitteln auf die beiden Nitroanthrachinonsulfonsäuren.

a. Natriumamalgam.

Bringt man ein Wenig der Nitrosulfonsäuren oder ihrer Salze in wässriger Lösung mit Natriumamalgam in Berührung, so tritt sofort die bekannte, von Claus entdeckte Anthrachinonreaction [1]) ein. Es wirft sich somit auch hier, wie bei allen Anthrachinonderivaten, der nascirende Wasserstoff zunächst auf die beiden CO-Gruppen, um Anthrahydrochinon zu bilden, das aber bekanntlich bei dem Zusammentreffen mit Luft wieder zu Anthrachinon oxydirt wird. Lässt man aber das Amalgam in grösserer Menge und längere Zeit auf die Nitrosulfonsäuren unter stetigem Durchschütteln mit Luft einwirken, so geht die Reaction weiter. Die Flüssigkeit färbt sich schön roth, bis sie plötzlich fast schwarz wird, und diese Färbungen verschwinden beim Schütteln mit Luft nicht wieder. Je nachdem nun Natriumamalgam in geringerer oder grösserer Menge auf ein bestimmtes Quantum der Nitrosulfonsäure zur Einwirkung kommt, können theoretisch betrachtet die verschiedensten Produkte entstehen, nämlich:

[1]) Berl. Ber. 10, 926.

1) Amidoanthrachinonsulfonsaures Natron.
2) Amidoanthrahydrochinonsulfonsaures Natron.
3) Amidoanthracensulfonsaures Natron.
4) Amidoanthracenhydrürsulfonsaures Natron.
5) Amidoanthracenhexahydrürsulfonsaures Natron.
6) Amidoanthrachinon (unter gewissen Umständen).

Da es mir nun zunächst darum zu thun war, nur die Nitrogruppe in die Amidogruppe überzuführen, so verfuhr ich so, dass ich mit annähernd berechneten Mengen Natriumamalgam arbeitete. Auf diese Weise kommt man zu einem sehr netten Resultat: Man erhält dann nämlich das amidoanthrachinonsulfonsaure Natron, nachdem es gereinigt und getrocknet ist, als braunes Pulver, während bei übermässiger Einwirkung von Natriumamalgam die braune Farbe einer stets dunkler, schliesslich fast schwarz werdenden immer mehr Platz macht: Ein Zeichen, welches den Schluss gestattet, es habe sich der eine oder der andere der oben angeführten Körper nebenbei gebildet; ja, es kann die Reduction unter den geeigneten Umständen sogar soweit geführt werden, dass sich die Sulfongruppe abspaltet und Amidoanthrachinon entsteht. Setzt man nämlich zu einer kochenden Lösung von Nitroanthrachinonsulfonsäure in Wasser unter stetigem Kochen Natriumamalgam im Ueberschuss, so scheidet sich ein brauner in Wasser unlöslicher Körper flockig ab. Dieser Körper wurde, nachdem er durch Auskochen mit Wasser gereinigt war, getrocknet und dann sublimirt. Das Sublimat bestand aus schönrothen, glänzenden Nadeln und zeigte den Schmelzpunkt des Amidoanthrachinons. (249° C. uncorr.)

Setzt man nun zu der stark alkalischen, von dem

Amidoanthrachinon abfiltrirten Flüssigkeit Essigsäure, so kommt der noch nicht zersetzte Theil des Natriumamalgams zur Einwirkung; es scheidet sich eine schmutzig braun aussehende, flockige Masse ab, die abfiltrirt, durch Auskochen mit Wasser gereinigt und nach dem Trocknen sublimirt den Schmelzpunkt 230° C. (uncorr.) zeigt. Ob hier vielleicht das von Böttger & Petersen[1]) (Auerb. das Anthracen u. s. Deriv. 75) erwähnte Imidohydroxylanthrachinon:

$$C_{14}H_6O_2\left\{\begin{matrix}NH\,.\,HN\\OH\,.\,HO\end{matrix}\right\}C_{14}H_6O_2$$

vorliegt, soll eine spätere eingehendere Untersuchung dieses Körpers darthun, da wegen Mangel an Substanz vorderhand davon Abstand genommen werden musste.

b. Zinnchlorür.

Auch Zinnchlorür wirkt schon in der Kälte auf die Nitrosulfonsäuren ein. Suspendirt man ein wenig Nitrosulfonsäure in Wasser und setzt Zinnchlorür zu, so färbt sich die Flüssigkeit sofort roth und diese rothe Färbung bleibt, wenn auch mehr Zinnchlorür zugesetzt wird; bringt man dagegen in eine kochend heisse Lösung von Nitrosulfonsäure etwas Zinnchlorür, so tritt Anfangs ein lebhaftes Rothwerden der Flüssigkeit ein, fügt man aber nun Zinnchlorür im Ueberschuss hinzu, so verschwindet die rothe Farbe bald wieder, so dass die Flüssigkeit wieder farblos wird.

[1]) Lieb. Ann. 166, 153.

c. Schwefelwasserstoff.

Das Verhalten dieses Reductionsmittels ist ein sehr auffallendes; Schwefelwasserstoff wirkt auf die freien Nitrosulfonsäuren nicht ein. Dagegen werden die beiden Säuren leicht zu Amidosäuren reducirt, wenn man durch Schwefelwasserstoff die **Bleisalze** der Nitrosulfonsäuren zersetzt. Ich erhielt z. B. bei einem Versuch, aus dem Bleisalz der leichtlöslichen Nitroanthrachinonsulfonsäure durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff die freie Nitrosulfonsäure darzustellen, statt dieser gleich die Amidosäure.

Schwerlösliche oder α-Amidoanthrachinonsulfonsäure.

Wie schon im Vorstehenden angedeutet, entsteht das Natriumsalz dieser Säure beim Behandeln der Nitroanthrachinonsulfonsäure mit Natriumamalgam.

Zur Reindarstellung dieses Salzes und um daraus die freie Säure zu gewinnen, verfuhr ich in folgender Weise. Eine abgewogene Menge der Nitroanthrachinonsulfonsäure wurde in Wasser gelöst und mit einer berechneten Menge Natriumamalgam unter allmäligem Zusatz des Reductionsmittels tüchtig durchgeschüttelt bis alles Amalgam zur Einwirkung gekommen war. Die stark alkalische Flüssigkeit wird darauf vom Quecksilber abgegossen, mit Essigsäure neutralisirt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Man erhält so amidoanthrachinonsulfonsaures Natron gemischt mit essigsaurem Natron. Da das letztere sehr leicht, das amidosulfonsaure Natron dagegen sehr schwer in Alkohol löslich ist, so ist die Trennung der beiden Salze vermittelst dieses Lösungsmittels eine sehr einfache. Nach zweimaligem Auskochen des Gemenges mit Alkohol wurde abfiltrirt und noch etwas mit Alkohol ausgewaschen; ich erhielt so das amidoanthrachinonsulfonsaure Natron vollständig rein, wie eine später anzuführende Analyse darthun wird.

Kocht man nun dieses Salz mit einer verdünnten Mineralsäure, so scheidet sich die freie Amidosulfonsäure

als ein feines graues Pulver ab. Dasselbe lässt sich, da es die Poren des Filters verstopft, nicht gut filtriren und würde darum ein Auswaschen desselben, um es von der anhängenden Lösung der Natriumverbindung der zugesetzten Mineralsäure zu befreien, zu viel Zeit in Anspruch nehmen. Ich kochte desshalb, nachdem ich so gut als möglich abfiltrirt hatte, den Rückstand mit Ammoniak und neutralisirte die heisse, dunkelroth gefärbte, ammoniakalische Lösung des amidosulfonsauren Ammoniums mit Salzsäure. Die freie Amidoanthrachinonsulfonsäure scheidet sich dann in grauen, krystallähnlichen Blättchen ab, während gleichzeitig die Flüssigkeit fast vollständig entfärbt wird. Nach dem Absetzen lässt sich die Säure nun recht gut filtriren und von dem anhängenden Chlorammonium durch Auswaschen leicht befreien.

So dargestellt zeigt die Amidoanthrachinonsulfonsäure ein hellbronzefarbiges, metallglänzendes Aussehen. Dieselbe ist in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich löslich. Die Lösung zeigt eine schön rothe Farbe. In Alkohol ist die Säure nur sehr wenig löslich, in Aether absolut unlöslich. Sie reagirt nicht sehr stark sauer, was man bei einer Amidosäure ja auch wohl erwarten kann. Die Säure schmilzt erst über 360° C., aber unter Zersetzung; bei 100° C. zerfällt sie in ein blassrothes Pulver unter Abgabe von einem Molekül H_2O:

0,3978 Gr. lufttrockne Substanz verloren 0,0228 Gr. H_2O bei 108° C., entsprechend 5,7%. Für die Formel $C_{14}H_6O_2NH_2SO_3H + H_2O$ berechnen sich 5,6% H_2O.

α-Amidoanthrachinonmonosulfonsaures Natron.

$C_{14}H_6O_2NH_2SO_3Na + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Wie dieses Salz erhalten wurde, ist bereits angeführt worden. Es ist in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heissem sehr leicht löslich, konnte daraus jedoch nicht krystallisirt erhalten werden. Die Lösung des Salzes besitzt eine braunrothe Farbe. Aus Alkohol, worin diese Verbindung sehr schwer löslich ist, erhält man sie in warzenförmigen Krystallgruppen. Diese dienten mir zur Krystallwasserbestimmung:

0,3410 Gr. lufttrockene Substanz verloren 0,0288 Gr. H_2O bei 120° C., entsprechend 7,74%.

Berechnet für $C_{14}H_6O_2NH_2SO_3Na + 1\frac{1}{2}H_2O$ 7,66% für aqua.

Zur Bestimmung des Natriumgehaltes wurde das entwässerte Salz mit einigen Tropfen Schwefelsäure im Platintiegel geglüht:

0,2150 Gr. hinterliessen nach dem Glühen 0,0464 Gr. $Na_2SO_4 = 0{,}015$ Gr. Na, entsprechend 6,98% Na.

Berechnet für die Formel des wasserfreien Salzes $C_{14}H_6O_2NH_2SO_3Na$: 7,07% Na.

α-Amidoanthrachinonmonosulfonsaurer Kalk.

$(C_{14}H_6O_2NH_2SO_3)_2Ca + 5H_2O$.

Diese Verbindung wurde dargestellt durch Neutralisation der in Wasser gelösten Säure mit kohlensaurem

Kalk. Das Salz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in rothen glänzenden Nadeln, die sich von einem Punkte radial verbreiten. Die Lösung des Salzes ist roth gefärbt. Bei 100° färbt sich das Salz unter Abgabe von 5 Molekülen Wasser braun:

0,1256 Gr. lufttrockne Substanz verloren 0,0152 Gr. H_2O bei 115° C., entsprechend 12,10% H_2O.

Berechnet für $(C_{14}H_6O_2NH_2SO_3)_2\,Ca + 5\,H_2O$: 12,26% für aqua.

Das entwässerte Salz, zur Bestimmung des Kalkgehaltes im Porzellantiegel mit einigen Tropfen Schwefelsäure geglüht, ergab folgende Zahlen:

0,1084 Gr. hinterliessen nach dem Glühen 0,0216 Gr. $CaSO_4 = 0{,}0635$ Gr. Ca, entsprechend 5,85% Ca.

Berechnet für die Formel des wasserfreien Salzes $(C_{14}H_6O_2NH_2SO_3)_2\,Ca$: 6,21% Ca.

α-Amidoanthrachinonmonosulfonsaurer Baryt.

$$(C_{14}H_6O_2NH_2SO_3)_2\,Ba + 3\tfrac{1}{2}H_2O.$$

Durch Neutralisation der freien Säure mit kohlensaurem Baryt wurde das Salz erhalten. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich und krystallisirt in feinen, glänzend rothen Nadeln. Diese sind büschelförmig angeordnet.

Eine Krystallwasserbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0,4764 Gr. lufttrockne Substanz verloren 0,0382 Gr. H_2O bei 108° C., entsprechend 8,0%.

Berechnet für $(C_{14}H_6O_2NH_2SO_3)_2Ba + 3\frac{1}{2}$ aqua 7,8% H_2O.

Eine Barytbestimmung, den vorhergehenden Metallbestimmungen entsprechend gemacht, ergab:

0,3898 Gr. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,1216 Gr. $BaSO_4 = 0,0715$ Ba, entsprechend 18,34% Ba.

Berechnet für die Formel des wasserfreien Salzes $(C_{14}H_6O_2NH_2SO_3)_2Ba$: 18,46% Ba.

α-Amidoanthrachinonmonosulfonsaures Blei.

$(C_{14}H_6O_2NH_2SO_3)_2Pb + 2\frac{1}{2}H_2O$.

Auch dieses Salz wurde aus der freien Säure dargestellt durch Neutralisation mit kohlensaurem Blei. Es krystallisirt aus Wasser in rothen Nadeln, die aber keinen Glanz besitzen. In heissem Wasser ist es leicht löslich. Beim Erhitzen auf 100° C. färbt es sich etwas dunkler unter Abgabe von $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser:

0,3924 Gr. lufttrocknes Salz verloren 0,0208 Gr. H_2O bei 128° C., entsprechend 5,30% H_2O.

Berechnet für $(C_{14}H_6O_2NH_2SO_3)_2Pb + 2\frac{1}{2}H_2O$: 5,26% H_2O.

α-Amidoanthrachinonmonosulfonsaures Kupfer.

$(C_{14}H_6O_2NH_2SO_3)_2Cu + 7\frac{1}{2}H_2O$.

Die Darstellung dieser Verbindung wurde den vorhergehenden analog ausgeführt. Das Salz löst sich eben-

falls leicht in heissem Wasser und krystallisirt daraus in Nadeln. Diese zeigen wieder einen hübschen Glanz. Sie besitzen ein helleres Roth, als die der Bleiverbindung. Die Lösung ist auch hier wieder roth gefärbt.

Krystallwasserbestimmung.

0,3044 Gr. lufttrockne Substanz verloren 0,0506 Gr. H_2O bei 128° C., entsprechend 16,62%.

Es wurde berechnet für die Formel:
$(C_{14}H_6O_2NH_2SO_3)_2Cu + 7\frac{1}{2}H_2O$: 16,83% H_2O.

Leichtlösliche oder β-Amidoanthrathinonsulfonsäure.

Wie der schwerlöslichen Nitrosulfonsäure eine leichtlösliche entgegensteht, so zeigen auch die beiden Amidosulfonsäuren in Bezug auf ihre Löslichkeit ein verschiedenes Verhalten. Zwar ist der Unterschied in der Löslichkeit dieser beiden Säuren nicht so gross, wie bei den beiden Nitrosulfonsäuren, allein die Differenz ist doch immerhin noch bedeutend zu nennen.

Wie ich zu dieser Amidosulfonsäure gelangte, habe ich schon bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs als Reductionsmittel Erwähnung gethan. Es tritt nämlich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine heisse, wässrige Lösung von leichtlöslichem, nitroanthrachinonsulfonsaurem Blei sofort Reduction ein. Nach vollständiger Zersetzung des Bleisalzes wird von dem gebildeten Schwefelblei abfiltrirt, der Schwefelwasserstoff durch Kochen verjagt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Es hinterbleibt dann die leichtlösliche Amidoanthrachinonsulfonsäure als eine rothbraune Masse, die zerrieben ein schönrothes, fast carminfarbiges Pulver darstellt. Die so erhaltene Säure ist jedoch noch nicht vollständig rein. Da nämlich zur Darstellung der Säure ursprünglich von anthrachinonmonosulfonsaurem Natron ausgegangen war,

so verbleibt den Lösungen etwas Natron zunächst als schwefelsaures, dann nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Blei als kohlensaures, das schliesslich nach dem Ausfällen des Bleies mit Schwefelwasserstoff einen Theil der nun entstandenen Amidosulfonsäure zum Natronsalz neutralisirt.

Um die Säure von diesem anhängenden Salz zu befreien, kocht man dieselbe mit wenig verdünnter Schwefelsäure. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wird abfiltrirt und, da die Säure in Alkohol fast unlöslich ist, mit Alkohol ausgewaschen.

Auf diese Weise erhält man die Amidosulfonsäure ganz rein: Ein wenig davon auf Platin verbrannt, hinterliess keinen Rückstand. Sie stellt ein schwach rothgefärbtes Pulver dar, ist in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem ziemlich leicht löslich. Von Alkohol wird sie nur in geringer Menge, von Aether gar nicht aufgenommen. Die wässrige Lösung reagirt nicht sehr stark sauer. Eine concentrirte Lösung der Säure ist tiefdunkelroth, fast schwarz gefärbt. Die Säure ist, wie auch die α-Säure, ein Farbstoff. Beide Säuren färben roth. Die Färbekraft der β-Säure ist jedoch grösser als die der α-Säure. Die Säure schmilzt erst über 360° C., aber unter Zersetzung. Sie besitzt ein Molekül Krystallwasser:

0,6785 Gr. Substanz verloren bei 120° C. 0,0389 Gr. H_2O, entsprechend 5,7%.

Berechnet für $C_{14}H_6O_2NH_2SO_3H + 1H_2O$ 5,6% H_2O.

β-Amidoanthrachinonmonosulfonsaures Natron.

$C_{14}H_6O_2NH_2SO_3Na$.

Das Salz wurde dargestellt durch Neutralisation der freien Säure mit reinem Aetznatron (aus Na). Das Salz ist überaus leicht in Wasser löslich, so dass es nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Die concentrirte wässrige Lösung ist fast schwarz gefärbt. Zur Trockene verdampft liefert sie ein schönes, rothbraunes Pulver.

β-Amidoanthrachinonmonosulfonsaurer Baryt.

$(C_{14}H_6O_2NH_2SO_3)_2Ba$.

Auch diese Verbindung ist in Wasser so leicht löslich, dass sie daraus nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Sie wurde dargestellt durch Neutralisation der freien Säure mit kohlensaurem Baryt. Die wässrige tiefdunkel gefärbte Lösung zur Trockne gebracht, liefert ein schönrothes Pulver.

Eine Barytbestimmung, den vorhergehenden analog ausgeführt, lieferte folgendes Resultat:

0,3252 Gr. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,1009 Gr. $BaSO_4 = 0{,}0592$ Gr. Ba, entsprechend 18,2% Ba.

Berechnet für die Formel des wasserfreien Salzes $(C_{14}H_6O_2NH_2SO_3)_2Ba$: 18,4% Ba.

β-Amidoanthrachinonmonosulfonsaures Blei.

$$(C_{14}H_6O_2NH_2SO_3)_2\,Pb.$$

Es wurde erhalten durch Neutralisation der freien Säure mit kohlensaurem Blei. Es ist ebenfalls im Wasser sehr leicht löslich, woraus man es in undeutlichen, warzenförmigen, kryptokrystallinischen Formen erhalten kann. Die wässrige Lösung ist tiefdunkel gefärbt. Das Salz stellt ein braunes Pulver dar.

Am Schlusse meiner Arbeit möchte ich nochmals kurz das Ergebniss derselben zusammenstellen und zugleich auf einige bisher unerwähnt gelassene Reactionen hinweisen.

Bei der Nitrirung von anthrachinonsulfonsaurem Natron bilden sich **stets zwei** Nitrosulfonsäuren.

Dieselben unterscheiden sich wesentlich sowohl durch die Löslichkeit der Säuren selbst, als auch ihrer Salze in Wasser. Während z. B. die α-Nitrosäure mit den alkalischen Erden und den Metallen in Wasser schwer lösliche oder fast unlösliche Salze bildet, sind dem gegenüber die entsprechenden Verbindungen der β-Säure als sehr leicht lösliche zu bezeichnen.

Trägt man die α-Nitrosulfonsäure in schmelzendes Kali, so zeigt die Schmelze sofort die Bildung von Alizarin, während bei fortgesetztem Erhitzen Purpurin gebildet wird.

Die β-Säure liefert keinen dieser Farbstoffe, sondern eine in Wasser mit schmutzig brauner Farbe lösliche Kaliverbindung, aus welcher durch Säuren ein schmutzig graubrauner Niederschlag abgeschieden wird, dessen nähere Untersuchung noch vorbehalten werden muss.

Unterwirft man die Kalksalze der Nitroanthrachinonsulfonsäuren mit Kalk gemengt der trocknen Destillation, so

tritt zunächst Untersalpetersäure auf und dann gehen aromatisch riechende Dämpfe über, die sich bei der Abkühlung zu einer festen Masse verdichten. Löst man diese in verdünntem heissem Alkohol und lässt erkalten, so scheiden sich rothe, glänzende Nadeln aus, die dem Schmelzpunkt 262° C. (uncorr.) zeigen. Es scheint nach dem Verhalten dieser Krystalle nicht unmöglich, dass dieselben Amidoanthrachinon wären, dessen Entstehung leicht seine Erklärung findet durch die Annahme, ein Theil verkohlter Substanz hätte auf einen andern noch unzersetzt gebliebenen reducirend eingewirkt. Auch das Studium dieser Reaction wird im hiesigen Laboratorium fortgesetzt.

Die **beiden Amidosäuren** unterscheiden sich hauptsächlich in ihren Salzen und zwar dadurch, dass die α-Säure gut krystallisirte Verbindungen liefert, die sich meistens beim Erkalten aus der Lösung ausscheiden, während die Salze der β-Säure schwerer oder gar nicht krystallisirt erhalten werden können.

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen wurden auf Veranlassung und unter der Leitung des Herrn Professor Claus im Laboratorium der Universität Freiburg i. B. ausgeführt.

Mit Vergnügen gestatte ich mir an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Prof. Dr. Ad. Claus, sowie Hofrath von Babo meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die mir bei meinen Arbeiten von ihnen stets gerne gewährte Unterstützung.

D. V.